

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 127 134
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 84105920.7

(51) Int. Cl.³: **H 01 M 4/58**
H 01 M 6/16

(22) Date de dépôt: 24.05.84

(30) Priorité: 30.05.83 FR 8308890

(43) Date de publication de la demande:
05.12.84 Bulletin 84/49

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: Société Anonyme dite SAFT
156, avenue de Metz
F-93230 Romainville(FR)

(72) Inventeur: Broussely, Michel
53, avenue de Poitiers
F-86240 Liguge(FR)

(72) Inventeur: Boivin, Jean-Claude
4, rue Castermant
F-59150 Wattrelos(FR)

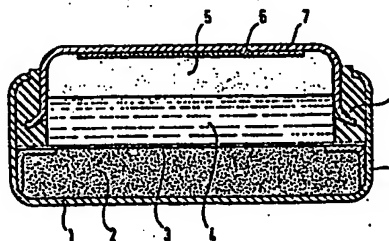
(74) Mandataire: Weinmiller, Jürgen et al,
Zeppelinstrasse 63
D-8000 München 80(DE)

(54) Matière active positive pour générateur électrochimique de grande énergie spécifique.

(57) Matière active positive pour générateur électrochimique de grande énergie spécifique, constituée d'une composition dérivée de l'oxyde de plomb divalent PbO et de l'oxyde de bismuth Bi₂O₃, cette composition répondant à la formule Bi_{1-x}PbO_{1-x}.

Générateur électrochimique dont la matière active positive (2) est Bi_{1-x}PbO_{1-x}, la matière active négative (5) est un métal alcalin ou alcalino-terreux et dont l'électrolyte est non aqueux.

FIG. 1



EP 0 127 134 A1

BEST AVAILABLE COPY

Matière active positive pour générateur électrochimique de grande énergie spécifique

La présente invention concerne une matière active positive pour générateur électrochimique, en particulier pour générateur dont l'électrolyte est non aqueux et la matière active négative un métal alcalin ou alcalino-terreux, en particulier le lithium.

On a proposé dans le brevet français n° 77 30946 du 14 octobre 1977 et publié sous le n° 2.406.312 d'utiliser comme matière active positive un dérivé de l'oxyde de plomb divalent PbO , ce dérivé étant une combinaison dudit oxyde avec un oxyde choisi dans le groupe des oxydes de bismuth Bi_2O_3 d'antimoine Sb_2O_3 et d'étain SnO_2 .

Un bismuthate de plomb de formule $Pb_2Bi_2O_5$ donne, entre autres, d'excellents résultats. Une capacité spécifique cathodique de $2,65 \text{ Ah/cm}^3$ a été obtenue grâce à ce matériau.

Les travaux de J.C. BOIVIN (Acad Sc Paris 278,865 - 1974) ont mis en évidence l'existence de nombreuses phases cristallines dans le système binaire Bi_2O_3 - PbO auquel appartient la composition $Bi_2Pb_2O_5$ précitée.

La présente invention a pour but de mettre en oeuvre une matière active positive pour générateur électrochimique appartenant également au système binaire Bi_2O_3 - PbO et ayant une capacité spécifique supérieure à celle du bismuthate de plomb, $Bi_2Pb_2O_5$.

La présente invention a pour objet une matière active positive pour générateur électrochimique de grande énergie spécifique, constituée d'une composition dérivée de l'oxyde de plomb divalent PbO et de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 , caractérisée par le fait que ladite composition répond à la formule $Bi_{12}Pb_{19}O_{19}$. Cette composition ($6 Bi_2O_3$, PbO) correspond à deux phases du diagramme binaire Bi_2O_3 - PbO ; elle peut avoir la forme soit d'une phase cristalline définie, soit d'une solution solide des deux oxydes, en fonction de la température de préparation. Cette différence entre les deux produits obtenus, de structure cristalline voisine, n'entraîne pas de différence sensible sur les propriétés électrochimiques.

A titre d'exemple, on obtient la phase cristalline définie par

chauffage du mélange des deux oxydes PbO et Bi_2O_3 dans le rapport molaire de 1 à 6, à une température de $650^\circ C$.

Une telle matière active a une masse spécifique de $9,3 \text{ g/cm}^3$ et une capacité faradique spécifique de $3,13 \text{ Ah/cm}^3$.

5 La présente invention a également pour objet un générateur électrochimique dont la matière active négative est le lithium, l'électrolyte une solution dont le solvant est un liquide aprotique et la matière active positive $Bi_{12} PbO_{19}$.

10 Le solvant de l'électrolyte est avantageusement choisi dans le groupe constitué par le dioxolanne, le tétrahydrofuranne, le diméthoxyéthane et les autres glymes : diglyme, triglyme et tétraglyme, le sulfite de diméthyle, le carbonate de propylène, le carbonate d'éthylène et leurs mélanges.

15 Le soluté de l'électrolyte est un sel de lithium avantageusement choisi dans le groupe constitué par le perchlorate, le tétrafluoroborate, le trifluorométhanesulfonate, l'hexafluoroarséniate.

L'invention sera mieux comprise grâce aux exemples décrits ci-après à titre illustratif et non limitatif, illustrés par le dessin annexé dans lequel :

20 - la figure 1 est une coupe schématique d'une pile selon l'invention,
- les figures 2 à 4 représentent des courbes de décharge de piles de la technique antérieure, et selon l'invention.

On a préparé plusieurs piles bouton du type de celle apparaissant dans la figure 1, piles de diamètre $11,4 \text{ mm}$ et de hauteur 2 mm .

25 Les constituants actifs sont enfermés dans un boîtier constitué d'une part d'une coupelle métallique 1 qui contient l'électrode positive 2 et un anneau de renfort 9, et d'autre part d'une coupelle métallique 7 qui contient la matière active négative 5 en lithium incrustée sur une grille de nickel 6 soudée à la coupelle 7.

30 Les coupelles 1 et 7 sont emboîtées l'une dans l'autre, et isolées électriquement l'une de l'autre par un joint isolant 8. La matière active négative 5 et l'électrode positive 2 sont séparées par une barrière 3 consistant en un film microporeux de polypropylène, et une épaisseur 4 de fibres de verre qui contient l'électrolyte.

35 1er exemple : (art antérieur)

On a utilisé 16 mg de lithium et 50μ l d'électrolyte constitué d'une solution 2M de perchlorate de lithium dans un dioxolanne.

L'électrode positive 2 est constituée de 2 mg de bismuthate de plomb $\text{Bi}_2 \text{Pb}_{20}_5$ incrusté dans un support de graphite pur comprimé sous 2 Tonnes/cm². La matière active positive a été introduite en faible quantité de façon à ce que l'on ait un excès des autres composants de la pile.

On voit sur la figure 2 le profil de décharge de la pile, c'est-à-dire sa tension U en fonction de la profondeur de décharge ; la décharge a été effectuée sur la résistance de $30 \text{ K } \Omega$. La tension U est mesurée en volt, la profondeur de décharge est exprimée par le rapport C/Co, où Co est la capacité calculée sur la base de 10 Faradays/mole de $\text{Bi}_2 \text{Pb}_{20}_5$ et C la capacité déchargée.

On peut constater que l'on obtient effectivement 10 Faradays/mole, c'est-à-dire 290 mAh par gramme de matière active positive, ou, compte tenu d'une masse volumique de 9,1 g/cm³, 2,64 Ah/cm³.

2ème exemple :

On a remplacé dans la pile du premier exemple le $\text{Bi}_2 \text{Pb}_{20}_5$ par la matière active selon l'invention $\text{Bi}_{12} \text{Pb}_{19} \text{O}_{19}$. Le même poids de matière active positive a été utilisé.

On voit sur la figure 3 une courbe du même type que celle de la figure 2. La capacité faradique Co est calculée sur la base de 38 Faradays/mole. On observe que cette capacité est réellement obtenue, c'est-à-dire 337 mAh par gramme de matière active, ou, compte tenu d'une masse spécifique de 9,3 g/cm³, 3,63 Ah/cm³.

3ème exemple :

Des piles boutons de mêmes dimensions ont été réalisées avec les deux matières actives positives précitées, mais contenant des quantités de ces matières plus importantes, en rapport avec la quantité de lithium toujours égale à 16 mg, soit 61 mAh.

Dans le volume imparti à l'électrode positive, on comprime la matière active positive sous 2 T/cm² de façon à obtenir une électrode de 0,5 mm d'épaisseur.

Dans ces conditions, on a pu introduire d'une part 270 mg de $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$, soit 78 mAh (pile A) et d'autre part 270 mg de $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$, soit 90 mAh (pile B).

5 On voit sur la figure 4 les tensions U (volt) de décharge des piles A et B sur une résistance de $15\text{ K}\Omega$ en fonction du temps t (en heures) ; les courbes A et B se rapportent respectivement aux piles A et B.

10 Bien que la capacité faradique totale de la pile ne soit pas augmentée du fait de la quantité limitée de lithium, la matière active positive selon l'invention présente l'avantage d'améliorer le profil de décharge. Cette amélioration se manifeste par une tension plus élevée et plus constante en fin de décharge.

15 Cette propriété est fort intéressante pour les utilisateurs, par exemple dans les piles pour montres, ou toute autre application nécessitant une tension aussi constante que possible.

Lorsque les tensions minima d'utilisation sont élevées, par exemple 1,5 V dans ce cas, le gain est évident.

20 Bien entendu l'invention n'est pas limitée au seul mode de réalisation qui vient d'être décrit, notamment quant au choix des conducteurs électroniques et des électrolytes. L'invention s'applique en particulier aux piles à électrolyte solide.

On pourra, sans sortir du cadre de l'invention, remplacer tout moyen par un moyen équivalent.

25

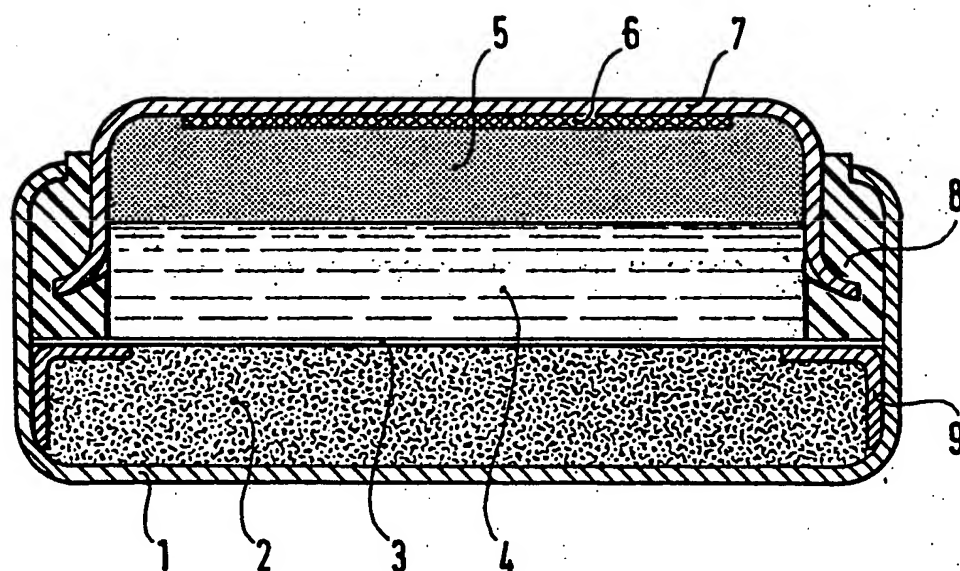
30

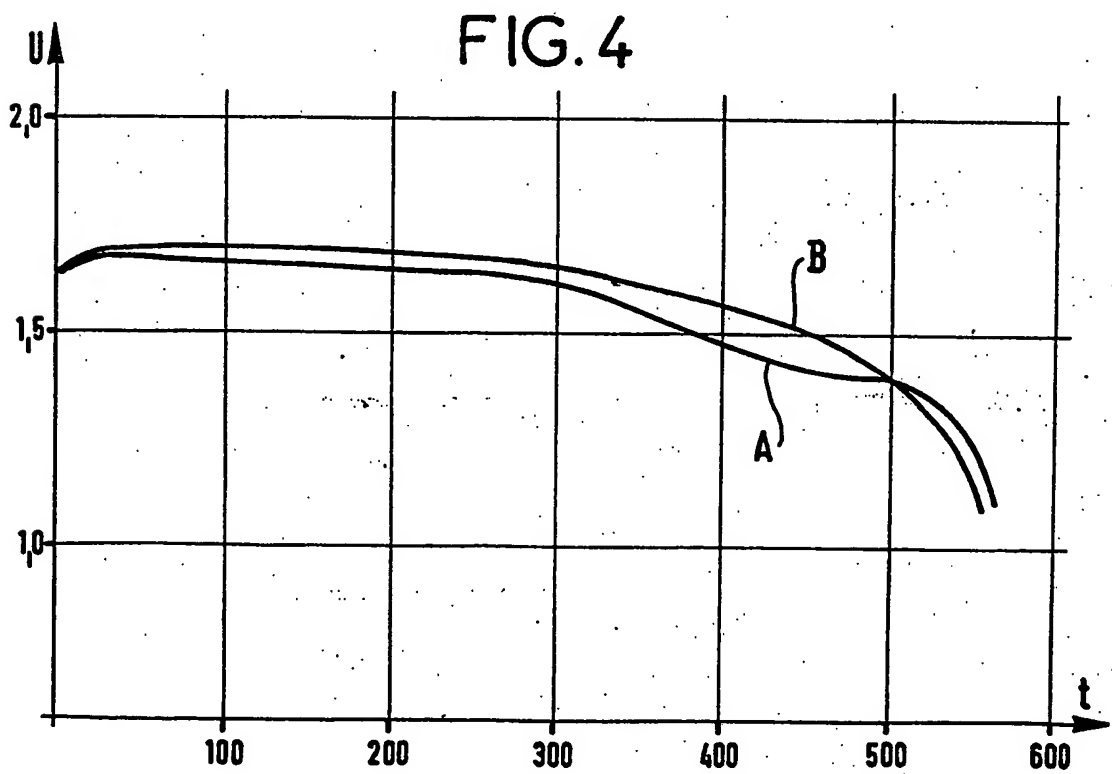
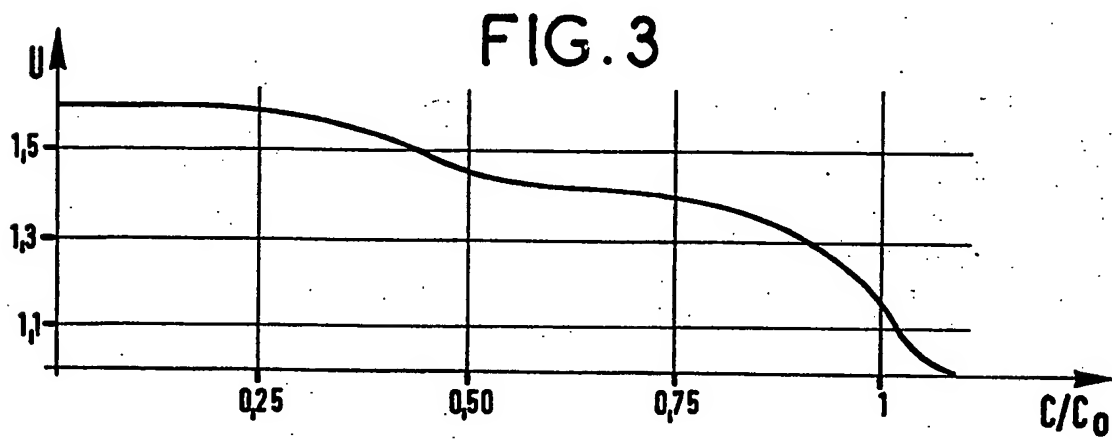
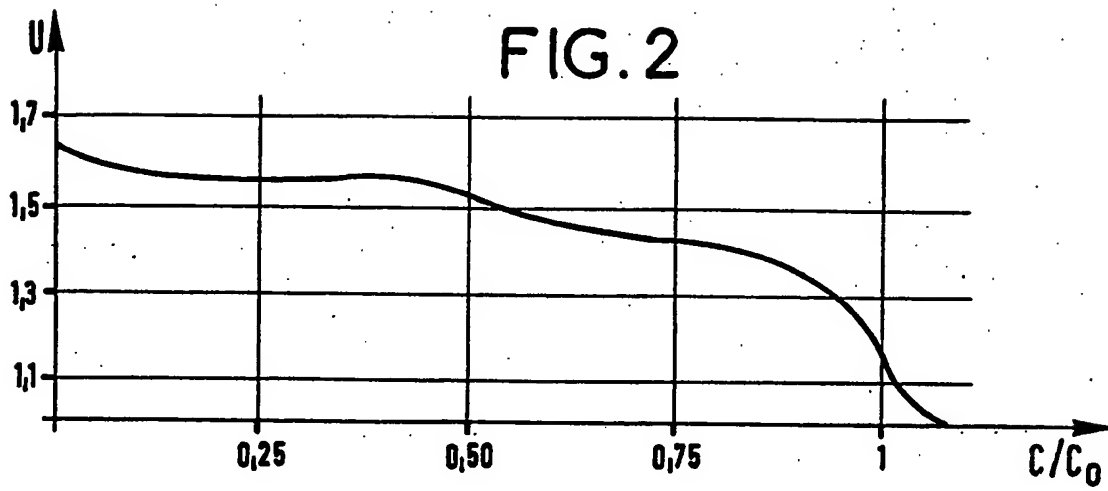
35

REVENDECATIONS

- 1/ Matière active positive pour générateur électrochimique de grande énergie spécifique, constituée d'une composition dérivée de l'oxyde de plomb divalent PbO et de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 , caractérisée par le fait que ladite composition répond à la formule $Bi_{12}PbO_{19}$.
- 2/ Générateur électrochimique de grande énergie spécifique comprenant une électrode négative (5) à base d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, un électrolyte non aqueux, et une électrode positive (2), caractérisé par le fait que la matière active de l'électrode positive répond à la formule $Bi_{12}PbO_{19}$.
- 3/ Générateur électrochimique selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le solvant de l'électrolyte est choisi dans le groupe constitué par le dioxolanne, le tétrahydrofuranne, le diméthoxyéthane et les autres glymes, diglyme, triglyme et tétraglyme, le sulfite de diméthyle, le carbonate de propylène, le carbonate d'éthylène et leurs mélanges.
- 4/ Générateur électrochimique selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé par le fait que le soluté de l'électrolyte est un sel de lithium choisi dans le groupe constitué par le perchlorate, le tétrafluoroborate, le trifluorométhanesulfonate, l'hexafluoroarséniate.
- 5/ Générateur électrochimique selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'électrolyte est une solution de perchlorate de lithium à 2 moles/litre dans le dioxolanne.

FIG. 1







Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0127134

Numéro de la demande

EP 84 10 5920

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 85, no. 12, 20 septembre 1976, page 562, no. 86094y, Columbus, Ohio, US; T. MITSUYU et al.: "Piezoelectric thin films of rf-sputtered bismuth lead oxide (Bi12PbO19) & J. APPL. PHYS. 1976, 47(7), 2901-2 * Abrégé *	1	H 01 M 4/58 H 01 M 6/16
X	--- JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 9, no. 2, mars 1983, pages 167-183, Elsevier Sequoia, Amsterdam, NL; A. LE MEHAUTE: "Structure et réversibilité électrochimique des matériaux à intercalation d'alcalin susceptibles d'être réduits en milieux non aqueux" * Page 178, figure 8 *	1	
A	--- EP-A-0 001 598 (SAFT) * Revendications 1,5,6 * & FR - A - 2 406 312 (Cat. D)	1-4	H 01 M 4/00
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 92, no. 4, janvier 1980, page 581, no. 30899s, Columbus, Ohio, US; M. BROUSSELY et al.: "Lead oxides-lithium cells" & POWER SOURCES 1978 (Pub. 1979), 7, 637-46 -----		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 30-07-1984	Examineur D'HONDT J.W.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.